

可持续发展聚丙烯碳酸酯(PPC)共混物的研究进展

梅家豪 张兴博 王战鹏

吉林建筑大学

DOI:10.32629/btr.v2i12.2679

[摘要] PPC与其他生物可降解聚合物共混制备共混物是解决PPC性能缺陷的有效而简单的方法。本文简述了PPC/PLA、PPC/PHBV、PPC/PHB、PPC/PHB、PPC/PBS几个共混体系的研究现状和研究重点。总结了PPC可降解共混体系的发展前景和趋势。

[关键词] 聚甲基乙撑碳酸酯; 共混; 生物降解聚合物

引言

碳酸酯(PPC)是研究最多的CO₂基聚合物之一。但是,由于它的价格较高、加工工艺局限性、热稳定性差和较低力学性能,其商业用途受到限制。研究表明将其与其他聚合物共混,掺入添加剂或填料以缓解这些缺点。其中,熔融共混是提高性能、降低成本的有效而简单的方法。组分间的相互作用、相容性、兼容性、单个组分的性能都是决定共混物性能的主要因素。根据聚合物组分间的相互作用程度,聚合物共混物可分为3类(i)互溶型;形成一个单相,(ii)不相容型,在保持兼容的同时形成两个相,以及(iii)不相容并保持很高的界面张力^[1]。当聚合物共混物在微观上呈现出单一相时,得到了互溶型的共混物。而不相容的共混物在微观上表现为相分离。一般情况下,聚合物共混物都是不相容的,因为混合组分的溶解度参数不同,另外混合熵小而焓高。因此当聚合物共混物的力学性能得到改善时,可将其视为兼容共混物或部分相容共混物。

1 PPC共混物

PPC由于具有较高的水解敏感性和较低的分子量,导致其力学性能相对较差,熔点较低,不能满足商业化的要求。因此可以通过共混来提高其性能和成本结构。为了保持生物降解性的优势,PPC与其他生物降解聚合物的共混研究成为了研究重点。

1.1 PPC/聚乳酸(PLA)共混物

PLA是新兴的生物塑料市场中最有前途的聚合物之一,因为它的生物可降解性、优异的力学性能和良好的透明性。因为PLA的单体-乳酸含有两个手性碳中心,所以其单体可以形成两个手性异构体。PLA的性能很大程度上取决于它的立体化学单体组成。Ma等^[2]研究发现PPC/PLA共混物显示2个玻璃化温度(T_g),并且PPC的T_g随着PLA含量的增加从22°C上升到34°C,而PLA的T_g随着PPC含量增加降低3°C,说明PPC和PLA两相是部分相容的。另外,共混物的强度和模量都随着PLA含量的增加而增大。Yao等利用马来酸酐(MAH)改善了PPC/PLA共混物的相容性。用0.3wt%MAH制备的PPC/PLA共混物的相容性最好。当MAH浓度高于0.3wt%时,共混物之间的相容性降低。

1.2 PPC/聚羟基丁酸共戊酸酯(PHBV)共混物

PHBV是由多种微生物作为内部碳储存体产生,是一种具有光学活性和生物相容性的热塑性塑料。相对较高的成本、脆性和较窄的熔体加工窗口是PHBV的主要缺陷。Corre^[3]等在170°C下挤出共混制备了PPC/PHBV共混物。研究表明PPC的加入改善了PHBV的脆性,表现为断裂伸长率和冲击强度的提高。另外,由于PHBV的高结晶度,PPC的气体阻隔性提高。Enriquez等用注射成型的方法制备了PPC/PHBV共混物,由于PHBV的高强度和硬度,共混物的屈服强度、模量和热弯曲温度都随着PHBV含量的增加而增加。另外,PHBV含量达到30%时,PPC的收缩被有效限制。Corre等用熔融共混法制备了PPC/PHBV薄膜,并研究了薄膜的氧透过性(OP)和水透过性(WVP)。PHBV由于结晶而具有较低的OP和WVP。因此PHBV的加入降低了PPC的OP和WVP。

当PPC和PHBV的质量比为50/50时,共混物具有最低的OP和WVP。

1.3 PPC/聚(3-羟基丁酸酯)(PHB)共混物

PHB是一种生物降解热塑性聚酯,具有优异的生物降解性和生物相容性。它的力学性能与传统的聚丙烯和聚乙烯相类似。但它的脆性和较高的价格限制了它的广泛应用。由于PPC是韧性材料具有较高的断裂伸长率,因此PHB与PPC的共混物会具有较为理想的性能。Yang^[4]等采用溶剂聚合法制备了PPC/PHB共混物。当PHB质量含量超过30%时,共混物出现两个T_g,形态研究显示明显的相分离结构。这些结果说明此时两相不相容状态。另外,PHB的断裂伸长率提高,拉伸强度降低,说明共混物的韧性提高。这也说明在此浓度范围内,PPC可以作为PHB的增塑剂。而当PHB的质量含量低于30%时,PHB和PPC是相容的。此外以乙酰柠檬酸三乙酯(ATEC)为增塑剂、聚醋酸乙烯酯(PVAc)为增溶剂,静电纺丝法制备了PPC/PHB共混物。随着这些改性剂的加入,由于氢键作用共混物的相容性变好。并且在PHB基体中,PPC分散相尺寸逐渐变小,分散均匀。静电纺丝PPC/PHB/PVAc/ATEC(25/43/12/20)共混物纤维显示出最大的断裂伸长率475%,最大的拉伸强度22MPa。

1.4 PPC/聚丁烯琥珀酸(PBS)共混物

PBS是由丁二酸和1,4-丁二醇缩聚而成的脂肪族生物可降解聚酯。PBS是一种半结晶、可生物降解和可堆肥的聚合物,它具有良好的热稳定性,可与传统聚合物(如聚乙烯和聚丙烯)相比的优异材料性能。Zhang^[5]等观察到当PBS质量含量小于10%时,共混物是部分相容的,当PBS质量含量超过10%后,共混物变成完全不相容。另外具有10wt%PBS的PPC/PBS共混物冲击强度的增加量最小。当PBS含量增加到10wt%以上时,PPC/PBS共混物的冲击强度会下降。PPC/PBS共混物的延展性逐渐降低,最多可掺入20wt%PBS,而进一步添加PBS使延展性严重下降,导致共混物变脆。PPC/PBS(90/10)共混物具有最佳的相容性和使用性能。Chen等选择三苯基甲烷三异氰酸酯(TTI)作为反应性增容剂,通过压延法增容PPC/PBS共混膜。共混物的拉伸强度和延展性都随着TTI的增加而提高,最高可达0.36%,TTI含量继续增加,共混物性能反而下降。在这项研究中,加工参数如模头温度(160-210°C)和压延速度(15-35rpm)等进行了优化以增强共混物的性能。并且模头温度为200°C时的共混物显示出最佳的机械性能。

[参考文献]

- [1]K.N.Bauer,H.T.Tee,I.Lieberwirth,F.R.Wurm,Macromolecules 49(2016)3761-3768.
- [2]X.Ma,J.Yu,N.Wang,J.Polymer Sci.,Part B: Polymer Physics 44(2006)94-101.
- [3]Y.-M.Corre,S.Bruzaud,Y.Grohens,Macromol.Mater.Eng.298(2013)1176-1183.
- [4]J.Zhang,P.Hu,J.Appl.Polymer Sci.109(2008)1635-1642.
- [5]J.H.Zhang,X.Sun,Q.Chen,M.Ren,Z.Zhang,H.Zhang,Z.Mo,Chin.J.Polymer Sci.25(2007)589-597.